

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-191392

⑤ Int. Cl.³
D 21 H 1/28
C 08 L 9/00
33/18

識別記号

庁内整理番号
7921-4 L
6516-4 J
7308-4 J

④ 公開 昭和57年(1982)11月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 紙塗工用樹脂組成物

① 特 願 昭56-69351
② 出 願 昭56(1981)5月11日
③ 発 明 者 大喜多泰郎
神奈川県中郡大磯町西小磯1433
④ 発 明 者 柳原壮

横浜市戸塚区飯島町2882

⑤ 発 明 者 遠山明彦
横浜市戸塚区飯島町2882
⑥ 出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

紙塗工用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 共役ジエンとこれと共重合可能な他の単量体とを、前者が10~60重量%の割合で共重合して得られる合成ゴムラテックスと(2) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの少なくとも1種とこれらと共重合可能な単量体とを、前者が5~50重量%の割合で共重合した合成樹脂エマルジョンを、固形分重量比で(1)/(2)=30/70~80/20の割合で混合して用いる紙塗工用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、接着力が強くかつ印刷光沢のすぐれた新規な紙塗工用樹脂組成物に関するものである。

塗工紙は、紙の上に顔料と顔料結合剤としての樹脂等よりなる組成物を塗工して塗工層をつく

り印刷作業適性、印刷仕上り性、紙としての外觀等を向上したものである。

近年印刷速度が速くなった事から塗工層の接着力をより強くする事が求められて来た。

又印刷の仕上り性についてもより高度なものが求められる様になり特に印刷光沢をより向上させる事が求められている。

これらの点を改良する為、顔料及び顔料結合剤としての樹脂等につきさまざまな角度から検討が行われている。

樹脂については、現在スチレンブタジエンゴムを中心とする、共役ジエンを共重合したいわゆる合成ゴムラテックスが主に使用されている。しかしながら、従来の如く合成ゴムラテックスのみに頼ってはいはもはや、大幅に接着力や印刷光沢を改良するのが困難になって来ている。我々はアクリロニトリル、メタクリロニトリルを主要原料とする結合剤に着目し、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを共重合した樹脂により接着力や印刷光沢を改良する検討を行つ

て来た。

しかし合成ゴムラテックスにアクリロニトリルや、メタクリロニトリルを共重合すると接着力や、印刷光沢は低下してしまい目的が果せない。又アクリロニトリルやメタクリロニトリルを共重合した合成樹脂エマルジョンに於ては、接着力、印刷光沢が合成ゴムラテックスより低い。これに対し合成ゴムラテックスとアクリロニトリルやメタクリロニトリルを共重合した合成樹脂エマルジョンを混合して用いる樹脂組成物に於ては、驚くべきことに各々単独の使用に比べ飛躍的に接着力、印刷光沢が向上する事を本発明者は見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は(1)共役ジエンとこれと共重合可能な他の単量体とを、前者が10~60重量%の割合で共重合して得られる合成ゴムラテックスと、(2)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの少くとも1種とこれらと共重合可能な単量体とを、前者が5~50重量%の割合で共重合した合成樹脂エマルジョンを固型分重量比で

ロキシエチル、グリシジル又はメチルグリシジルアクリレート又はメタクリレート等が代表的なものとして挙げられるが、必ずしもこれらに限定されず、必要に応じ1種類以上を用いる。一方本発明に用いる合成樹脂エマルジョンに於て、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの共重合量は、5~50重量%であり、5重量%以下では接着力、印刷光沢が良くないし50重量%以上では合成樹脂が過度に硬くなり、接着力が不足する。

アクリロニトリル及び又はメタクリロニトリルと共重合可能な単量体としては、極めて代表的なものとしてスチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド及びこれらのアミドのN-メチロール又はN-メトキシメチル誘導体、メタクリル酸ヒドロキシエ

(1)/(2)=30/70~80/20の割合で混合して用いる紙塗工用樹脂組成物である。

本発明に用いる合成ゴムラテックスに於て、共役ジエンはブタジエン、クロロブレン、イソブレン等の共役ビニル基を持つ単量体でありその1種類以上を用いるがとりわけ実用上ブタジエンが好ましい。これが合成ゴムラテックスに対し10重量%以下の共重合量では合成ゴムが硬すぎて接着力が不足する。一方60重量%以上では逆に軟かすぎ、粘着性が出て紙塗工用の顔料結合剤としては適当ではない。共役ジエンと共重合可能な他の単量体としては、スチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、及びこれらのアミドのN-メチロール又はN-メトキシメチル誘導体、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒド

ロキシエチル、グリシジル又はメチルグリシジルアクリレート又はメタクリレート又はアクリレート等があるが必ずしもこれらに限定されることなく、必要に応じ1種類以上用いる。合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョンは何れも従来知られる通常の乳化重合法により製造されたものでよい。

本発明に用いる合成ゴムラテックスの代表的な主成分としてはスチレン-メタクリル酸メチル-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンがあげられ、中でもブタジエン系が好ましく、これらに前記した共重合可能な他の各種単量体のいくつかを共重合して変性した合成ゴムラテックスが一般的であるが、合成ゴムの構成としては前記したように共役ジエンが10~60重量%共重合されていることが必要である。この割合はとりわけ15~50重量%、また特に20~45重量%であることが好ましい。また一方合成ゴムはそのガラス転移温度が-60~+40℃とりわけ-50~+20℃、また特

に $-40 \sim +10^{\circ}\text{C}$ であるとラテックスの造膜性及び、ラテックスポリマーの軟化温度が適当であるので良好な塗工紙を容易に得やすい。

ここでガラス転移温度は、パーキンエルマー社製熱物理試験機の針入度法により荷重10gの条件にて測定するものである。

本発明に用いる合成樹脂エマルションはアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルが5～5.0重量%共重合されている必要があるが、この割合はとりわけ10～45重量%、また特に20～40重量%であるのがよく、またニトリル類以外に主となる単量体の組み合わせの例としては酢酸ビニル-アクリル及び／又はメタクリル系単量体、酢酸ビニル-エチレン、スチレン-アクリル及び／又はメタクリル系単量体が極めて代表的であり、中でもアクリル及び／又はメタクリル系単量体を含むものが好ましい。またこの合成樹脂のガラス転移温度が $-50 \sim +40^{\circ}\text{C}$ 、とりわけ $-30 \sim +20^{\circ}\text{C}$ 、また特に $-20 \sim +10^{\circ}\text{C}$ であるとエマルションの造膜性及びエマルシ

ョンポリマーの軟化温度が適当であるので良好な塗工紙が得やすい。

またこの合成樹脂エマルションは単量体の一部に共役ジエンを含まないか、含んでいても5重量%以下である方がよい。5重量%よりも多い場合前記したアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを共重合したラテックスの欠点が現れる。

本発明に於ては合成ゴムラテックスと合成樹脂エマルションとを夫々1種又は所望により2種以上用いるが、通常は各1種類の使用で充分目的を達することができる。

本発明に於て合成ゴムラテックスと合成樹脂エマルションは前記した比率で混合して用いるが、その際両者を構成するポリマーのガラス転移温度の荷重平均値は $-55^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 、特に $-50^{\circ}\text{C} \sim +20^{\circ}\text{C}$ 、また特に $-40^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$ が接着力の観点から好ましい。

本発明による紙塗工用樹脂組成物は、顔料及びその他の添加物と混合し紙塗工用組成物として

用いられる。

用いられる代表的な顔料としては、カオリン、クレー、炭カル、チタン白、タルク、水酸化アルミニウム、サチン白、硫酸バリウム、亜鉛華、プラスチックピグメント等がある。

その他添加物としては、デンプン、カゼイン、大豆たん白、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレンマレイン酸樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン等の合成又は天然水溶性樹脂、分散剤、乳化剤、消泡剤、防腐剤等がある。

上記紙塗工用組成物は、これらと共に調製の上塗工に適当な粘度に調整され、紙に塗工され塗工紙となる。

本発明による紙塗工用樹脂組成物を用いた塗工紙としては、アート紙、コート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙その他特殊塗被紙が代表的であり、何れも接着力、印刷光沢の極めてすぐれた塗工紙となる。

以下本発明を実施例等により説明する。

以下に於て示す部及びものは、特にことわらぬかぎり重量基準である。

窒素置換したオートクレーブ中に第1表で示した(A)、(B)、(C)の単量体組成で単量体合計100部に対し、脱イオン水110部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、過硫酸カリウム0.5部、ドデシルメルカプタン0.7部を仕込み70℃にて重合を行い重合率95%を超えた所で反応を停止し、冷却後水酸化ナトリウムにてpH8に調整し合成ゴムラテックス(A)、(B)、(C)を得た。

窒素置換したガラス製フラスコ中に第1表で示した(D)～(G)の単量体組成で、単量体合計100部に対し、脱イオン水110部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部、過硫酸カリウム0.5部、ドデシルメルカプタン0.1部を仕込み70℃にて重合を行い重合率98%を超えた所で反応を停止し、冷却後水酸化ナトリウムにてpHを8に調整し合成樹脂エマルション(D)～(G)を得た。これら合成ゴムラテックス及び／又は合成樹脂

エマルジョンをバインダーに用いて下記の処方にて塗工液を調整した。(A)～(G)によるバインダーの構成比は第2表に示した。

(成分)	(乾燥重量部)
カオリン	90
炭酸カルシウム	10
ポリアクリル酸ソーダ	0.2
デンプン	5
バインダー	12
消泡剤	0.1

塗工液の固形分濃度は約60%、粘度はBM型粘度計60rpmにて1000～2000cpsであった。

これを坪量104.7g/m²の市販上質紙に1万分の20インチのアプリケーターバーにより塗工後、熱風乾燥機にて110℃×30秒乾燥、更にスーパーキャレンダーにて60℃、線圧100kg/cmで2回通紙を行い、20℃×65%RHの恒温恒湿室にて一昼夜放置後RI印刷試験機(明製作所製)により印刷試験を行い、接着力としてドラ

イビツクの判定と印刷光沢(反射率)の測定を村上色彩社製グロスメーターGM-26Dにより行った。

その結果を第2表に示す。

比較例1,3を比べれば明らかな様に合成ゴムラテックス(A)にアクリロニトリルを共重合すると接着力、印刷光沢は低下する。また比較例4で示す様に合成樹脂エマルジョンでアクリロニトリルを共重合しても接着力は低く印刷光沢も大巾には向上しない。

又、合成ゴムラテックス(A)と合成樹脂エマルジョン(D)の混合して成る組成物比較例(6)、(7)に於ても接着力、印刷光沢の向上は認められない。合成ゴムラテックス(A)に混合する合成樹脂エマルジョンに於て(7)、(9)の様にアクリロニトリル含有量が本特許請求範囲からはずれる場合(比較例(8)、(9))に於ても接着力、印刷光沢の改良効果は認められない。

本発明の実施例(1)～(8)に於ては、各々単独の樹脂組成物に於ては決してみられなかったすぐれ

た接着力、印刷光沢が発現しており非常に有用な紙塗工用樹脂組成物である。

第1表

単量体組成	合成ゴムラテックス			合成樹脂エマルジョン			
	A	B	C	D	E	F	G
スチレン	50	50	30	13	8	55	
メタクリル酸メチル	8	23	8	10			
アクリロニトリル			20	20	40		55
ブタジエン	40	25	40				
アクリル酸ブチル				55	50	45	45
アクリル酸	2	2	2	2	2	2	2
ガラス転移温度(℃)	-32	7	-25	-10	0	5	8

第2表

		バインダーの構成(乾燥重量部)							接着力 ^{*)}	印刷光沢 ^{*)}
		A	B	C	D	E	F	G		
比較例	1	100	—	—	—	—	—	—	5	72
	2	—	100	—	—	—	—	—	3	70
	3	—	—	100	—	—	—	—	2	65
	4	—	—	—	100	—	—	—	1	71
	5	—	—	—	—	100	—	—	0	69
	6	20	—	—	80	—	—	—	2	77
	7	95	—	—	5	—	—	—	5	73
	8	70	—	—	—	—	30	—	2	55
	9	70	—	—	—	—	—	30	0	50
実施例	1	80	—	—	—	20	—	—	9	80
	2	70	—	—	—	30	—	—	10	85
	3	60	—	—	—	40	—	—	9	87
	4	—	60	—	40	—	—	—	10	81
	5	—	50	—	50	—	—	—	10	84
	6	—	40	—	60	—	—	—	10	85
	7	70	—	—	30	—	—	—	10	83
	8	—	70	—	—	30	—	—	8	89

(註) *) 判定基準

- 10 全くハガレなし
- 8 ハガレが若干あるが何とか実用に耐える
- 6 比べればハガレのない部分の方が多いが実用性はない
- 4 かなりのハガレがあり実用性はない
- 2 若干ハガレのない部分もあるが実用性なし
- 0 ハガレが甚しく全く実用性がない

(Offenlegung)

JP 57141342

(57)
JP Patent Appln. Disclosure No. 191 392/82 - Nov. 25, 1982
Patent Application No. 69 351/81 - May 11, 1981
Applicants: Mitsui Toatsu Kagaku K.K., Tokyo
Title: Resin composition for the coating of paper

Claim:

Resin composition for the coating of paper, prepared by the mixing of the following components (a) and (b) in a proportion (solid weight proportion) of 30 : 70 to 80 : 20 ((a) : (b)):

(a) a synthetic rubber latex obtained by copolymerization of a conjugated diene and a different monomer copolymerizable therewith, in the proportion of the former (conjugated diene) of 10 to 60 % by weight, and

(b) a synthetic resin emulsion obtained by copolymerization of at least one compound selected from acrylonitrile and methacrylonitrile and a monomer copolymerizable therewith, in the proportion of the former (said compound) of 5 to 50 % by weight.

- Detailed Description of the Invention: -

The present invention relates to a new resin composition for the coating of paper, which exhibits high adhesive strength and excellent print gloss.

For coated papers, the coating is formed by the coating of the paper with a composition comprising a pigment, a resin as pigment binder, etc., thereby improving the printing work

aptitude, print finish, appearance of paper, etc.

In recent years, ^{enhanced} printing speed has ~~been enhanced~~, requiring ^{an increase in} the adhesive strength of the coated layer, ~~to become higher~~.

Further, ^{high-level performance has been required of} print finish has ~~been requested to a higher degree~~. ^{2nd in} In particular, ^{an improvement in} print gloss has been ^{sought} ~~required to be improved~~.

In order to improve the above-mentioned ³ aspects, studies have been made on pigments, resins as pigment binders, etc. from various angles.

Concerning resins, so-called synthetic rubber latices obtained by copolymerization of conjugated dienes and other monomers, mainly styrene-butadiene rubber, are currently used. However, reliance ~~only~~ on synthetic rubber latices ~~alone~~ as ever no longer allows drastic improvements in adhesive strength and print gloss. Paying attention to binders prepared using acrylonitrile and methacrylonitrile as main raw materials, the inventors have investigated the ^{possibility of} improvements of adhesive strength and print gloss concerning resins obtained by copolymerization of acrylonitrile or methacrylonitrile.

However, copolymerization of acrylonitrile or methacrylonitrile ^{with} and a synthetic rubber latex lowers

adhesive strength and print gloss, whereby it is impossible to accomplish the object. Further, a synthetic resin emulsion obtained by copolymerization of acrylonitrile or methacrylonitrile exhibits a lower adhesive strength and print gloss than a synthetic rubber latex. The inventors have found that, with ~~the~~^a resin composition prepared by mixing of a synthetic rubber latex with a synthetic resin emulsion obtained by copolymerization of acrylonitrile or methacrylonitrile, the adhesive strength and print gloss are remarkably improved^{as} compared with independent use of the synthetic rubber latex or synthetic resin emulsion, and completed the present invention.

Specifically, the present invention relates to a resin composition for coating of paper, which is prepared by mixing of the following components (a) and (b) in the proportion (solid weight proportion) 30 : 70 to 80 : 20 ((a) : (b)):

(a) a synthetic rubber latex obtained by copolymerization of a conjugated diene* and a different monomer copolymerizable therewith, in the proportion ^{of the diene} (said conjugated diene) ^{of} 10 to 60 % by weight, and

(b) a synthetic resin emulsion obtained by copolymerization of at least one compound selected from acrylonitrile

and methacrylonitrile and a monomer copolymerizable therewith, in the proportion ^{of the former} (said compound) of 5 to 50 % by weight.

In the synthetic rubber latex used according to the invention, the conjugated diene is a monomer containing a conjugated vinyl group, such as butadiene, chloroprene, isoprene or the like. One or more kinds of conjugated dienes are used. Butadiene is especially preferable from the standpoint of practical use. When the amount of the conjugated diene copolymerized is less than 10 % by weight, based on the synthetic rubber latex, the resultant synthetic rubber is so hard that adhesive strength is insufficient. With the amount more than 60 % by weight, on the other hand, the resultant synthetic rubber is so soft that tackiness is rendered, which is unsuitable for a pigment binder for coating of paper. Typical examples of other monomers copolymerizable with the conjugated diene are styrene, vinyl acetate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, diethyl hexyl acrylate, methacrylic acid, acrylic acid, itaconic acid, acrylamide, methacrylamide, N-methylol or N-methoxymethyl derivatives of said amides, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl

acrylate, and glycidyl or methylglycidyl acrylate or methacrylate. However, said monomer copolymerizable with the conjugated diene is not limited to the cited monomers. One or more kinds of such monomers are used when required.

In the synthetic resin emulsion used according to the invention, the amount of acrylonitrile or methacrylonitrile copolymerized is 5 to 50 % by weight. With the amount less than 5 % by weight, adhesive strength and print gloss are poor. With the amount more than 50 % by weight, on the other hand, the resultant synthetic resin is so hard that adhesive strength is insufficient.

Very typical examples of monomers copolymerizable with acrylonitrile and/or methacrylonitrile are styrene, vinyl acetate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, diethyl hexyl acrylate, methacrylic acid, acrylic acid, itaconic acid, acrylamide, methacrylamide, N-methylol or N-methoxymethyl derivatives of said amides, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, and glycidyl or methylglycidyl methacrylate or acrylate. However, said monomer copolymerizable with acrylonitrile and/or methacrylonitrile is not limited to the cited

monomers. One or more kinds of such monomers are used when required.

Both of the synthetic rubber latex and synthetic resin emulsion may be prepared by hitherto known conventional emulsion polymerization methods.

Typical examples of primary components of the synthetic rubber latex used according to the invention are styrene-butadiene, methyl methacrylate-butadiene, acrylonitrile-butadiene, butadiene, isoprene, and chloroprene. Among them, butadiene-based ones are preferable.

Synthetic rubber latices denatured by copolymerization of such primary components and said monomers copolymerizable therewith are generally used. Concerning the constitution of synthetic rubber, the conjugated diene is required to be copolymerized in a proportion of 10 to 60 % by weight as referred to above. Preferably, the proportion is 15 to 50 % by weight, particularly 20 to 45 % by weight. When the glass transition temperature of the synthetic rubber is -60 to +40 °C, particularly -50 to +20 °C, more particularly -40 to +10 °C, the film forming property of latex and the softening temperature of latex polymer are proper, whereby excellent coated paper is easily obtained.

The glass transition temperature is measured by a

penetration method using a thermophysical tester manufactured by Perkinermer Co., Ltd., under the conditions of a load of 10 g.

In the synthetic resin emulsion used according to the invention, acrylonitrile and/or methacrylonitrile are/is required to be copolymerized in a proportion of 5 to 50 % by weight. Preferably, the proportion is 10 to 45 % by weight, particularly 20 to 40 % by weight. Further, very typical examples of combinations of primary monomers other than nitriles are vinyl acetate-acrylic and/or methacrylic monomer, vinyl acetate-ethylene, and styrene-acrylic and/or methacrylic monomer. The synthetic resin emulsion containing acrylic and/or methacrylic monomers is especially preferable. When the glass transition temperature of the synthetic resin is -50 to +40 °C, particularly -30 to +20 °C, more particularly -20 to +10 °C, the film forming property of emulsion and the softening temperature of emulsion polymer are proper, whereby excellent coated paper is easily obtained.

Further, it is preferable that the synthetic resin emulsion does not contain a conjugated diene as a portion of the monomers, or contains it in an amount less than 5 % by weight. With the amount more than 5 % by weight, there

arises the aforesaid defect of the acrylonitrile or methacrylonitrile copolymerized latex.

According to the present invention, a kind or, when required, two or more kinds of synthetic rubber latices and synthetic resin emulsions are used, respectively. Usually, however, the use of them, each a kind, allows the satisfactory attainment of the object.

According to the invention, the synthetic rubber latex and synthetic resin emulsion are used mixed in said proportion. In this connection, it is preferable that the load average values of glass transition temperatures of polymers constituting the synthetic rubber latex and synthetic resin emulsion are -55 to $+40$ °C, particularly -50 to $+20$ °C, more particularly -40 to $+10$ °C, in consideration of adhesive strength.

The present resin composition for coating of paper is mixed with pigments and other additives, and the resultant mixture is employed as a composition for coating of paper.

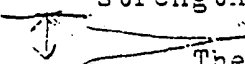
Typical examples of pigments used are kaolin, clay, calcium carbonate, titanium white, talc, aluminium hydroxide, satin white, barium sulfate, zinc white, and plastic pigment.

Examples of other additives are starch, casein,

soybean protein, carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, styrene maleic resin, polyacrylic acid, synthetic or natural water-soluble resins such as polyvinyl pyrrolidone, dispersants, emulsifiers, antifoamers, and preservatives.

Said composition for coating of paper is prepared by mixing of said pigments and other additives with the present resin composition. After adjustment to a suitable viscosity for coating, the composition is coated onto paper, thereby obtaining coated paper.

Typical examples of coated papers in which the present resin composition for coating of paper is used are art paper, coated paper, light-weight coated paper, cast-coated paper, coated paper board, and other special coated paper. They are all coated papers very excellent in adhesive strength and print gloss.

The present invention will be explained hereinafter by way of examples.

The parts and percentages in the following examples are units by weight, unless otherwise specified.

Into an autoclave in which the ^{internal} atmosphere ^{had been} ~~was~~ replaced with nitrogen there were charged 110 parts deionized water, 0.5 part sodium dodecylbenzenesulfonate, 0.5 part potassium

persulfate, and 0.7 part dodecylmercaptan, based on 100 parts of the total monomers of constitution (A), (B) or (C) set out in Table 1, followed by polymerization at 70 °C. When the polymerization ^{percentage} ~~rate~~ exceeded 95 %, the reaction was stopped. After cooling, the pH-value was adjusted to 8 with sodium hydroxide, thereby obtaining synthetic rubber latex^s (A), (B) ~~and~~ (C). Into a glass flask in which the ^{internal} atmosphere ~~was~~ ^{had been} replaced with nitrogen there were charged 110 parts deionized water, 0.5 part sodium dodecylbenzenesulfonate, 0.5 part potassium persulfate, and 0.1 part dodecylmercaptan, based on 100 parts of the total monomers of constitution (D) to (G) set out in Table 1, followed by polymerization at 70 °C. When the polymerization ^{percentage} ~~rate~~ exceeded 98 %, the reaction was stopped. After cooling, the pH-value was adjusted to 8 with sodium hydroxide, thereby obtaining synthetic resin emulsions (D) to (G). Coating solutions were prepared using the synthetic rubber latices and/or synthetic resin emulsions and a binder by the following recipe. The constituting proportions of the binder based on (A) to (G) are set out in Table 2.

(Components)

(parts by dry weight)

Kaolin

90

Calcium carbonate	10
Sodium polyacrylate	0.2
Starch	5
Binder	12
Antifoamer	0.1

The solid content of each coating solution was about 60 %, and the viscosity measured at 60 rpm using a BM-type viscometer was 1000 to 2000 cps.

~~Weighed 104.7 g/m² of~~ ^A commercially available ~~wood~~ ^{fine} ~~paper~~ ^{with a basis weight of 104.7 g/m²} was coated with the coating solution using an applicator bar (20/10,000 inch). After drying with a hot air dryer at 110 °C over 30 seconds, the coating solution was passed through the coated paper twice with a super calender at 60 °C and a line pressure of 100 kg/cm. After permitting the coated paper to stand for 24 hours in an air-conditioned room (20 °C x 65 % RH), printing tests were carried out with an RI printing tester (manufactured by Aki Seisakusho). Dry pick was ~~judged~~ ^{estimated} for the evaluation of adhesive strength. Further, the determination of print gloss (reflectance) was carried out with a glossmeter GM-26D manufactured by Murakami Shikisai Co., Ltd.

The results are set out in Table 2.

Comparison of Comparative Examples 1 and 3 shows that

copolymerization of synthetic rubber latex (A) ^{with} ~~and~~
acrylonitrile ^{reduces} ~~lowers~~ adhesive strength and print gloss.

As is shown in Comparative Example 4, even if
acrylonitrile is copolymerized in the synthetic resin
emulsion, the adhesive strength is low and the print gloss
is not greatly improved.

Also in Comparative Examples 6 and 7 ^{relat. to the} ~~compositions~~
prepared by mixing of synthetic rubber latex (A) with
synthetic resin emulsion (D), improvements in adhesive
strength and print gloss are not observed. When the
acrylonitrile contents of synthetic resin emulsions mixed
with synthetic rubber latex (A) ^{deviate} ~~depart~~ from the ^{present claimed range} ~~scope of~~
~~the present claim~~ as in (F) and (G) (Comparative Examples
8 and 9), likewise, effects of improvements in adhesive
strength and print gloss ^{are not observed.} ~~do not show.~~

In Examples 1 to 8 of the practice of the invention,
excellent adhesive strength and print gloss are
exhibited, which are never observed in ^{the respective} ~~each~~ resin
composition ^{used} ~~alone~~. Compositions of Examples 1 to 8 are
very useful resin compositions for coating of paper.

Table 1

3 単体組成	合成ゴムラテックス /			合成樹脂 エマルジョン /			
	A	B	C	D	E	F	G
スチレン 4	50	50	30	15	8	55	
メタクリル酸メチル 5	8	25	8	10			
アクリロニトリル 6			20	20	40		55
ブタジエン 7	40	25	40				
アクリル酸ブチル 8				55	50	45	45
アクリル酸 9	2	2	2	2	2	2	2
ガラス転移温度 (°C) 10	-32	7	-25	-10	0	5	8

Table 2

		バインダーの構成 (乾燥重量部) /							接着力 ^{*)} Z	白濁 ³⁾ Y
		A	B	C	D	E	F	G		
比較例 4	1	100	-	-	-	-	-	-	5	72
	2	-	100	-	-	-	-	-	5	70
	3	-	-	100	-	-	-	-	2	65
	4	-	-	-	100	-	-	-	1	71
	5	-	-	-	-	100	-	-	0	69
	6	20	-	-	80	-	-	-	2	77
	7	95	-	-	5	-	-	-	5	75
	8	70	-	-	-	-	30	-	2	55
	9	70	-	-	-	-	-	30	0	50
実施例 5	1	80	-	-	-	20	-	-	9	80
	2	70	-	-	-	30	-	-	10	85
	3	60	-	-	-	40	-	-	9	87
	4	-	60	-	40	-	-	-	10	81
	5	-	50	-	50	-	-	-	10	84
	6	-	40	-	60	-	-	-	10	85
	7	70	-	-	30	-	-	-	10	83
	8	-	70	-	-	30	-	-	8	89

(Note) *) Criteria

10: No peeling.

8: Some peeling, but narrowly fit for

- practical use.
- 6: Unpeeled portion is larger, but of no practical use.
- 4: Considerable peeling, and of no practical use.
- 2: Some unpeeled portion, but of no practical use.
- 0: Severe peeling, and utterly of no practical use.

Table 1

- 1 synthetic rubber latex
- 2 synthetic resin emulsion
- 3 constituent monomers
- 4 styrene
- 5 methyl methacrylate
- 6 acrylonitrile
- 7 butadiene
- 8 butyl acrylate
- 9 acrylic acid
- 10 glass transition temperature ($^{\circ}\text{C}$)

Table 2

- 1 constituting proportion of binder (parts by dry weight)
- 2 adhesive strength
- 3 print gloss
- 4 Comparative Examples
- 5 Examples